

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.06.2004

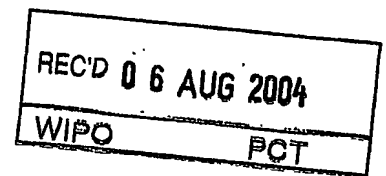
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月17日

出願番号
Application Number: 特願2003-358270
[ST. 10/C]: [JP2003-358270]

出願人
Applicant(s): 株式会社トクヤマ

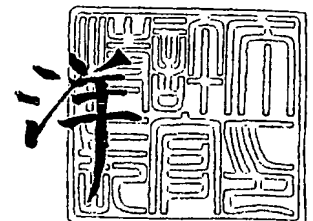


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 TKP0310172
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 竹中 潤治
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 山本 博将
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 田中 健次
【特許出願人】
 【識別番号】 000003182
 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
 【代表者】 中原 茂明
 【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ 知的財産
 部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-175754
 【出願日】 平成15年 6月20日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-324268
 【出願日】 平成15年 9月17日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003584
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

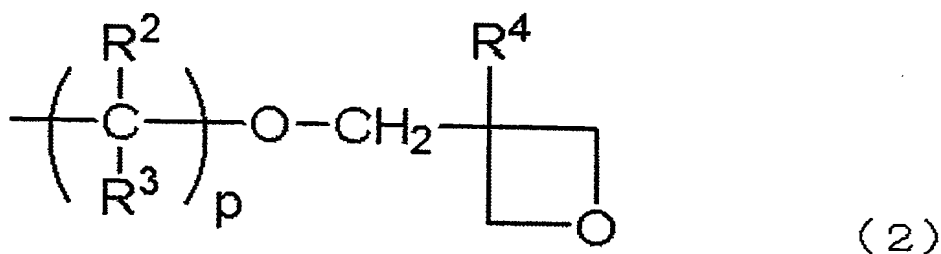
下記式 (1)

【化 1】



(式中、A は多環式炭化水素化合物から誘導される 2～6 価の基であり、 R^1 は炭素数 1～4 のアルキル基またはフッ素原子であり、 n は 0～2 の整数であり、 m は 2～4 の整数であり、Y は下記式 (2)

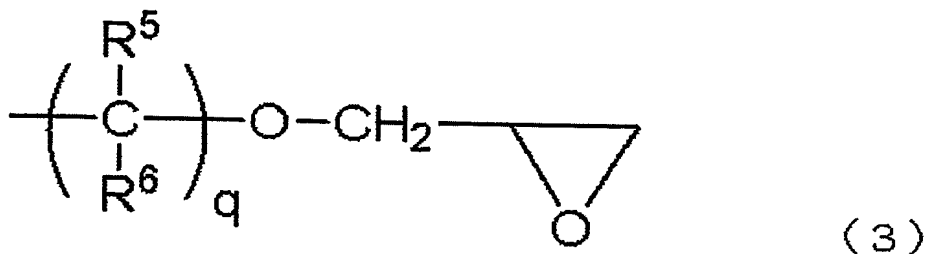
【化 2】



(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または炭素数 1～4 のアルキル基であり、 R^4 はメチル基もしくはエチル基であり、 p は 0～4 の整数である。)

で表される基または下記式 (3)

【化 3】



(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または炭素数 1～4 のアルキル基であり、 q は 0～4 の整数である。)

で表される基である。}

で表される硬化性多環式化合物。

【請求項 2】

不純物として含まれるハロゲン分子またはハロゲンイオンの含有量が 200～2000 ppm である請求項 1 に記載の硬化性多環式化合物。

【請求項 3】

互いに同一または異なっているもよい 2 乃至 4 分子の請求項 1 に記載の硬化性多環式化合物が重合又は縮合した構造を有する化合物。

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性多環式化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、封止材や接着剤等として有用な新規な硬化性多環式化合物に関する。更に詳しくは、硬化性官能基としてオキセタニル基もしくはエポキシ基を有する硬化性多環式化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

多環式炭化水素化合物は非芳香族性であり、かつ剛直であるという特異な構造を有するため、様々な分野で注目されている。例えば、光学特性、耐熱性に優れたプラスチックレンズ用モノマーとしてアダマンタンジカルボン酸ジアリル（特許文献1参照）やアダマンタンジ（メタ）アクリレート誘導体（特許文献2参照）が知られており、また、密着性、耐光性、耐薬品性、硬度に優れたコーティング組成物用モノマー或いは塗料用モノマーとして（メタ）アクリル基を有する特定のアダマンタン化合物が知られている（特許文献3及び4参照）。

【0003】

【特許文献1】特開昭63-100537号公報

【特許文献2】特開昭63-307844号公報

【特許文献3】特開2000-327950号公報

【特許文献4】特開2000-327994号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

これら化合物から得られる硬化体は、何れも多環式炭化水素骨格を有することに起因する優れた光学特性および耐熱性を示す。しかしながら、このような物性が要求される各種用途において、要求されるその他物性は様々であり、このような多様な要求に応えるためには、多環式炭化水素骨格を有する新規な硬化性化合物の開発が不可欠である。別言すれば、多環式炭化水素骨格を有する硬化性化合物をモノマーとして使用することは樹脂に優れた光学物性や耐熱性を付与する有効な手段と成り得るが、現在知られているこのような化合物は限られており、その用途も限られているのが現状である。そこで、本発明は、技術の豊富化のため、工業的に有用な多環式炭化水素骨格を有する新規な硬化性化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討を行なった。その結果多環式炭化水素化合物に重合可能な官能基としてオキセタニル基及び／またはエポキシ基を導入した新規な硬化性多環式炭化水素化合物は、光学特性、耐熱性および耐光性が高い硬化体を与えるばかりでなく硬化時の収縮が小さいため、光学用途や高耐熱用途等の各種接着剤や半導体レザ用途等の封止材として好適に使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は、下記式（1）

【0007】

【化 1】

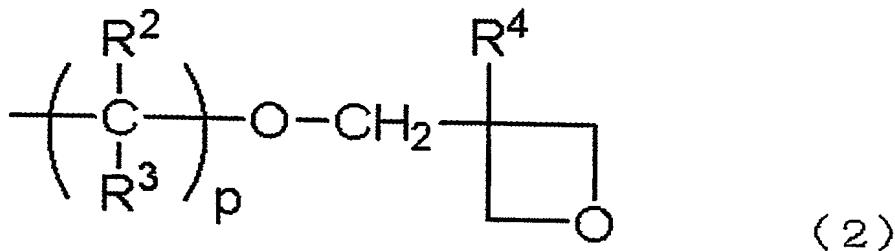


【 0 0 0 8 】

式中、Aは多環式炭化水素化合物から誘導される2～6価の基であり、R¹は炭素数1～4のアルキル基またはフッ素原子であり、nは0～2の整数であり、mは2～4の整数であり、Yは下記式(2)

【 0 0 0 9 】

【化2】



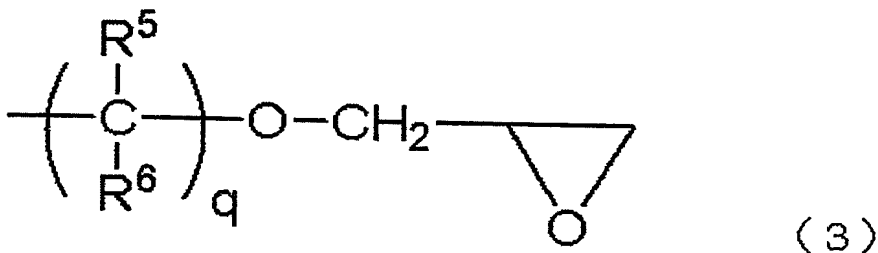
【 0 0 1 0 】

(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、 R^4 はメチル基もしくはエチル基であり、 p は0～4の整数である。

で表される基または下記式 (3)

【 0 0 1 1 】

【化3】



【0 0 1 2】

(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または炭素数 1～4 のアルキル基であり、 q は 0～4 の整数である。)

で表される基である。

で表される硬化性多環式化合物である。

【0 0 1 3】

従来、接着剤や封止材の用途にはオキセタニル基やエポキシ基を有する水添ビスフェノールA型などの脂肪族系やビスフェノールA型やノボラック型などの芳香族系の化合物が使用されているが、前者から得られる硬化体には耐熱性が低いという問題があり、後者から得られる硬化体には、耐光性が低く、短波長領域での透明性が低く、紫外線により経時的に着色したり機械的な物性が低下したりする、さらには樹脂の屈折率が低い等の問題がある。これに対し、本発明の硬化性多環式化合物から得られる硬化体は、これらの問題点

を解決できるという特徴がある。

【発明の効果】

【0014】

本発明の硬化性多環式化合物は、光学物性、耐熱性、耐光性に優れた硬化体を与え、しかも硬化時の収縮が小さいという特徴を有する。したがって、該化合物は各種プラスチック基板原料、コーティング材原料、接着剤原料、封止材原料等に好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の硬化性多環式化合物は、前記式(1)で表されるように、多環式炭化水素骨格に基-Yの形でオキシタニル基及び／またはエポキシ基を有する。このことにより、該化合物を容易に製造することが出来る。

【0016】

前記式(1)中のAは、多環式炭化水素化合物から誘導される2～6価の基である。Aとして好適な基を具体的に例示すると、アダマンタン、ノルボルナン、ビシクロオクタン、ビシクロノナン、テトラヒドロジシクロペンタジエンなどから誘導される2～6価の基が挙げられ、特に剛直な骨格を有するアダマンタンから誘導される2～6価の基が好適に使用される。なお、ここで多環式炭化水素化合物から誘導される2～6価の基とは、多環式炭化水素化合物の水素原子の2～6個がはずれ結合手(遊離原子価)となったものを意味する。また、結合手の位置は特に限定されない。

【0017】

前記式中の R^1 は炭素数1～4のアルキル基またはフッ素原子を意味する。当該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等を挙げることができる。これらの中でも、合成し易いという理由から R^1 はメチル基であるのが好適である。また、分子内に存在する R^1 の数を表すnは0～2であるが、合成のしやすさ及び得られる硬化体の耐熱性の観点から、nは2であるのが好適である。nが2のとき、2つの R^1 は互いに異なっているもよいが、合成の観点からは同じであるのが好適である。nが1又は2のとき、 R^1 の結合位置はオキシタニル基もしくはエポキシ基が置換した以外の位置であれば特に限定されない。

【0018】

前記式(1)中のYは前記式(2)もしくは(3)で示される基を意味する。なお、前記式(2)における R^2 および R^3 、並びに前記式(3)における R^5 および R^6 は、それぞれ独立して水素原子、フッ素原子または炭素数1～4のアルキル基を意味する。当該炭素数1～4のアルキル基は、前記置換基 R^1 におけるものと同義である。またpおよびqは0～4の整数であるが、合成の容易さ、耐熱性の観点から好適には0または1の整数であり、特に0の整数が好ましい。また、結合する基-Yの数を表すmは2～4の整数であるが、得られる硬化体の耐熱性、可とう性、溶解性の観点から、mは2または3であるのが好適であり、特にnは2であることが好ましい。当該mが3又は4のとき、基-Yの結合位置は特に限定されない。さらに前記式(2)において、 R^4 はメチル基もしくはエチル基である。

【0019】

前記式(1)で示される硬化性多環式化合物の中で好適なものを具体的に例示すれば、1, 3-ビス[(3-エチルオキシタニル-3-イル)メトキシ]アダマンタン、2, 5-ビス[(3-エチルオキシタニル-3-イル)メトキシ]ノルボルナン、2, 6-ビス[(3-エチルオキシタニル-3-イル)メトキシ]ビシクロオクタン、2, 7-ビス[(3-エチルオキシタニル-3-イル)メトキシ]ビシクロノナン、2, 7-ビス[(3-エチルオキシタニル-3-イル)メトキシ]テトラヒドロジシクロペンタジエン、5, 7-ジメチル-1, 3-ビス[(3-エチルオキシタニル-3-イル)メトキシ]アダマンタン、1, 4-ジメチル-2, 5-ビス[(3-エチルオキシタニル-3-イル)メトキシ]ノルボルナン、1, 5-ジメチル-2, 6-ビス[(3-エチルオキシタニル-3-イル)メトキシ]

] ビシクロオクタン、1, 5-ジメチル-2, 7-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] ビシクロノナン、1, 5-ジメチル-2, 7-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] アダマンタン、2, 3, 5-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] ノルボルナン、2, 4, 6-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] ビシクロオクタン、2, 4, 7-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] アダマンタン、2, 5-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] ノルボルナン、2, 6-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] ビシクロオクタン、2, 7-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] ビシクロノナン、2, 7-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] アダマンタン、2, 3, 5-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] ノルボルナン、2, 4, 6-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] ビシクロオクタン、2, 4, 7-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メチレンオキシメチル] テトラヒドロジシクロペンタジエン等のオキシセタンル基を有する多環式炭化水素化合物、1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタン、2, 5-ビス (グリシジルオキシ) ノルボルナン、2, 6-ビス (グリシジルオキシ) ビシクロオクタン、2, 7-ビス (グリシジルオキシ) ビシクロノナン、2, 7-ビス (グリシジルオキシ) テトラヒドロジシクロペンタジエン、5, 7-ジメチル-1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタン、1, 4-ジメチル-2, 5-ビス (グリシジルオキシ) ノルボルナン、1, 5-ジメチル-2, 6-ビス (グリシジルオキシ) ビシクロオクタン、1, 5-ジメチル-2, 7-ビス (グリシジルオキシ) ビシクロノナン、1, 5-ジメチル-2, 7-ビス (グリシジルオキシ) テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) アダマンタン、2, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) ノルボルナン、2, 4, 6-トリス (グリシジルオキシ) ビシクロオクタン、2, 4, 7-トリス (グリシジルオキシ) ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス (グリシジルオキシ) テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3-ビス (グリシジルオキシメチル) アダマンタン、2, 5-ビス (グリシジルオキシメチル) ノルボルナン、2, 6-ビス (グリシジルオキシメチル) ビシクロオクタン、2, 7-ビス (グリシジルオキシメチル) ビシクロノナン、2, 7-ビス (グリシジルオキシメチル) テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス (グリシジルオキシメチル) アダマンタン、2, 3, 5-トリス (グリシジルオキシメチル) ノルボルナン、2, 4, 6-トリス (グリシジルオキシメチル) ビシクロオクタン、2, 4, 7-トリス (グリシジルオキシメチル) ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス (グリシジルオキシメチル) テトラヒドロジシクロペンタジエン等のエポキシ基を有する多環式炭化水素化合物を挙げることができる。

【0020】

これらのなかでも、得られる硬化体の耐熱性が高く、かつ製造が容易であることから、特に1, 3-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] アダマンタン、2, 5-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] ノルボルナン、2, 6-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] ビシクロオクタン、2, 7-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] ビシクロノナン、2, 7-ビス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] アダマンタン、2, 3, 5-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] ノルボルナン、2, 4, 6-トリス [(3-エチルオキシセタン-3-イル) メトキシ] ビシクロオクタン、2, 4, 7-

トリス〔(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ〕ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス〔(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ〕テトラヒドロジシクロペンタジエン等のオキシタン基を有する多環式炭化水素化合物、1, 3-ビス(グリシジルオキシ)アダマンタン、2, 5-ビス(グリシジルオキシ)ノルボルナン、2, 6-ビス(グリシジルオキシ)ビシクロオクタン、2, 7-ビス(グリシジルオキシ)ビシクロノナン、2, 7-ビス(グリシジルオキシ)テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス(グリシジルオキシメチル)アダマンタン、2, 3, 5-トリス(グリシジルオキシメチル)ノルボルナン、2, 4, 6-トリス(グリシジルオキシメチル)ビシクロオクタン、2, 4, 7-トリス(グリシジルオキシメチル)ビシクロノナン、2, 5, 7-トリス(グリシジルオキシメチル)テトラヒドロジシクロペンタジエン等のエポキシ基を有する多環式炭化水素化合物を挙げることができる。

【0021】

本発明の硬化性多環式化合物の製造方法は特に制限されないが、次のような方法により好適に製造することができる。即ち、下記式(4)

【0022】

【化4】

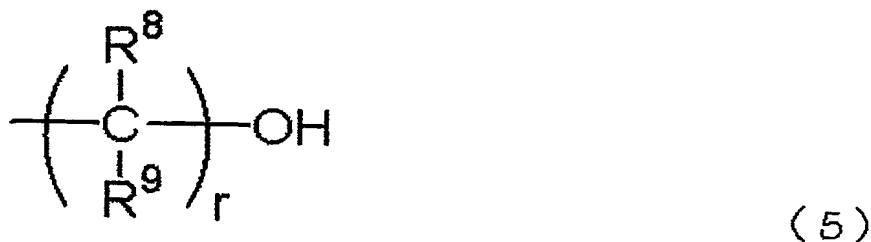


【0023】

〔式中、 R^1 、 m および n は、それぞれ前記式(1)におけるものと同義であり、 X は、下記式(5)

【0024】

【化5】



【0025】

〔式中、 R^8 および R^9 は、それぞれ前記式(2)における R^2 および R^3 又は前記式(3)における R^5 および R^6 と同義であり、 r は0~4の整数である。〕

で表される基である。〕
で表される、少なくとも2つの水酸基を有する多環式化合物を金属アルコラート化し、次いで脱離基を有するオキシタン化合物あるいはエポキシ化合物と反応させることにより得ることができる。

【0026】

上記式(4)で表される原料化合物を具体的に例示すると、1, 3-アダマンタンジオール、2, 5-ノルボルナンジオール、2, 6-ビシクロオクタンジオール、2, 7-ビシクロノナンジオール、2, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエンジオール、5-エチ

ル-1, 3-アダマンタンジオール、1-エチル-2, 5-ノルボルナンジオール、1-エチル-2, 6-ビシクロオクタンジオール、1-エチル-2, 7-ビシクロノナンジオール、1-エチル-2, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエンジオール、5, 7-ジメチル-1, 3-アダマンタンジオール、1, 4-ジメチル-2, 5-ノルボルナンジオール、1, 5-ジメチル-2, 6-ビシクロオクタンジオール、1, 5-ジメチル-2, 7-ビシクロノナンジオール、1, 5-ジメチル-2, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエンジオール、1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3, 6-アダマンタントリオール、2, 3, 5-ノルボルナントリオール、2, 4, 6-ビシクロオクタントリオール、2, 4, 7-ビシクロノナントリオール、2, 5, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエントリオール、7-エチル-1, 3, 5-アダマンタントリオール、1-エチル-2, 3, 5-ノルボルナントリオール、1-エチル-2, 4, 6-ビシクロオクタントリオール、1-エチル-2, 4, 7-ビシクロノナントリオール、1-エチル-2, 5, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエントリオール、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラオール、1, 2, 3, 5-ノルボルナンテトラオール、1, 2, 4, 6-ビシクロオクタンテトラオール、1, 2, 4, 7-ビシクロノナンテトラオール、1, 2, 5, 7-テトラヒドロジシクロペンタジエンテトラオール、1, 3-ビス(ヒドキシメチル)アダマンタン、2, 5-ビス(ヒドキシメチル)ノルボルナン、2, 6-ビス(ヒドキシメチル)ビシクロオクタン、2, 7-ビス(ヒドキシメチル)ビシクロノナン、2, 7-ビス(ヒドキシメチル)テトラヒドロジシクロペンタジエン、1, 3, 5-トリス(ヒドロキシメチル)アダマンタン、1, 3-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)アダマンタン、2, 5-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)ノルボルナン、2, 6-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)ビシクロオクタン、2, 7-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)ビシクロノナン、2, 7-ビス(ヒドキシパーフルオロメチル)テトラヒドロジシクロペンタジエン等が挙げられる。

【0027】

これらの化合物は、前記式(4)においてAがアダマンタンから誘導される基である場合は、アダマンタンあるいはアルキルアダマンタンを酸化する、或いはハロゲン化アダマンタンを加水分解することにより容易に得ることができる。上記酸化の方法としては、特開昭42-16621号公報および特開平2-104553号公報に開示されているクロム酸酸化法、特開2000-219646号公報および特開2001-26563号公報に開示されているルテニウム化合物および次亜塩素酸塩を用いた酸化法、特開平8-38909号公報又は特開平9-327626号公報および特開平10-286467号公報に開示されているヒドロキシフタルイミドを触媒とした酸化法等が採用できる。また、上記加水分解法としては特開平2-196744号公報および特開平3-118342号公報に開示されているような臭素化アダマンタンの加水分解法等が採用できる。前記式(4)においてAがノルボルナン、ビシクロオクタン、ビシクロノナンまたはテトラヒドロジシクロペンタジエンから誘導される基である場合は、Stand und Entwicklungstendenzen in der Chemie der Epoxydharze, Kunststoffe, Nos. 3&4, 1967に記載されているように、ノルボルナン、ビシクロオクテン、ビシクロノネン、ジシクロペンタジエンを原料として、水の酸性触媒的付加によって、アルコール体を合成することができる。

【0028】

また、脱離基を有するオキセタン化合物としては、例えば、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンのp-トルエンスルホン酸エステル等が挙げられる。該化合物の合成法については、スペイン特許第2073995号公報に開示されている。具体的には、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンに RSO_2Cl (式中、Rはp-トリル基等を示す)で表されるスルホニルクロリド化合物を適当な塩基性化合物、例えばピリジン等の存在下、有機溶媒中0℃～室温(25℃)で反応させることにより容易に合成することができる。また、脱離基を有するエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等が挙げられる。

【0029】

上記式(4)で示される多環式化合物のアルコラート化は、溶媒中、塩基性化合物と反応させることによって行うことができる。このとき使用する塩基性化合物としては、ナトリウム等のアルカリ金属；水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。上記塩基性化合物の使用量はmの数に応じて適宜決定すればよいが、通常は前記式(4)で示される多環式化合物に含まれる水酸基1モルに対して0.5～5.0モル、特に1.0～1.5モルとなる量を使用するのが好ましい。

【0030】

上記反応に用いる溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0031】

上記反応の反応温度は特に制限されないが、塩基性化合物としてアルカリ金属、またはアルカリ金属水素化物を使用する場合は0～80℃、アルカリ金属水酸化物を使用する場合は30～130℃が好ましい。また、反応時間は反応温度にもよるが、通常は1～10時間程度である。

【0032】

多環式化合物をアルコラート化した後、続いて脱離基を有するオキセタン化合物または脱離基を有するエポキシ化合物を添加することにより、本発明の硬化性多環式化合物を得ることが出来る。このとき脱離基を有するオキセタン化合物または脱離基を有するエポキシ化合物の使用量はmの数に応じて適宜決定すればよいが、通常は前記式(4)で示される多環式化合物に含まれる水酸基1モルに対して0.5～5.0モル、特に1.0～1.5モルとなる量を使用するのが好ましい。上記反応の反応温度は特に制限されないが、0～130℃が好ましい。また、必要に応じてオートクレーブ等の加圧装置を用いて反応を行ってもよい。また、反応時間は反応温度にもよるが、通常は1～48時間程度である。なお、反応速度向上のため、よう化カリウム等の添加剤を使用してもよい。前記反応後、反応液を塩酸等の酸で中和後、精製処理を行うことにより、本発明の硬化性多環式化合物を得ることが出来る。

【0033】

本発明の硬化性多環式化合物は、多環式炭化水素骨格を有しているため優れた光学特性及び耐熱性を有する硬化体を与えるばかりでなく、オキセタン基もしくはエポキシ基が多環式炭化水素骨格に導入されているので、重合時収縮が小さいという特徴を有する。

【0034】

本発明の硬化性多環式化合物は不純物として含まれるハロゲン分子またはハロゲンイオンの含有量が200～2000ppmと低減されているという特徴を有する。ハロゲン分子またはハロゲンイオンの含有量が高い硬化性樹脂の場合、特開2003-73452号公報に記載されているように、ビスフェノールA型エポキシ樹脂や水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂の場合、ビスフェノールAあるいは水添ビスフェノールAとエピクロロヒドリンを反応させる際に、残留する塩素分が50000ppmにもなり、樹脂化させた場合の耐熱性、耐光性が極度に低下する要因となり、特に封止剤などの用途の場合、樹脂の劣化に直接つながる要因となり得る。本発明の硬化性多環式化合物は不純物として含まれるハロゲン分子またはハロゲンイオンの含有量が200～2000ppmと低減されているという特徴を有するため、このような不具合を生じる可能性が低い。本発明の硬化性多環式化合物の不純物として含まれるハロゲン分子またはハロゲンイオンの分析方法は、公知の方法が適用でき、これらの方法はISO4583記載による可けん化塩素定量法による有機塩素含量の定量やISO4573記載による方法により無機塩素含量の定量等が挙げられる。

【0035】

本発明の多環式化合物は、単独重合したときに得られる上記の特性を生かして各種プラスチック基板原料、コーティング材原料、接着剤原料、封止材原料等に好適に使用することができる。なお、本発明の硬化性多環式化合物をこの様な用途に使用する場合には、本発明の硬化性多環式化合物と反応可能な他の硬化性化合物（以下、共反応剤と称す）とを併用することもできる。

【0036】

該共反応剤は、本発明の硬化性多環式化合物と反応可能なものであれば特に限定されず、目的とする用途に応じて必要な物性を与えるものを適宜選択して使用すれば良い。このような目的で使用できる共反応剤としてはオキセタン化合物、エポキシ化合物、カチオン重合性モノマーを挙げることが出来るが、具体的に例示すれば、キシリレンジオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン等のオキセタン化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のビスフェノールA型エポキシ化合物；ビスフェノールFジグリシジルエーテル等のビスフェノールF型エポキシ化合物、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル等の水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、グリシジリアミン型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、シリコン系エポキシ化合物等のエポキシ化合物；イソブチルビニルエーテル、N-ビニルカルバゾール、p-メトキシスチレン、イソプテン等のカチオン重合性モノマーを挙げることが出来る。これらの共反応剤は1種又は2種以上を混合して使用できる。

【0037】

硬化性組成物の組成も目的に応じて適宜決定すればよいが、本発明の硬化性多環式化合物を用いることによる物性改良効果の点から、硬化性化合物の総重量を基準として、本発明の硬化性多環式化合物が10～98重量%、特に20～95重量%（残部が共反応剤となる。）の範囲で使用するのが好ましい。

【0038】

本発明の硬化性多環式化合物、或いはこれと共反応剤の混合物を硬化させて硬化体を得る方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができる。また、硬化に際しては、充填剤、カップリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、染料、顔料、香料等の各種添加剤や安定剤を必要に応じて混合して使用することができる。

【0039】

オキセタニル基を有する本発明の硬化性多環式化合物は、カチオン重合によって硬化することが出来る。カチオン重合開始剤としては、通常オキセタニル基を有する化合物の硬化に使用されるもので良く、例えばトリフルオロ酢酸、トリフルオロ硫酸、クロルスルホン酸等のプロトン酸；三フッ化ホウ素、四塩化スズ、塩化鉄、五フッ化リン、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン等のルイス酸とプロトン酸、水、アルコール等のカチオン源との組み合わせ選ばれる開始剤；ヨウ素等のカチオン生成物；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩等の光カチオン開始剤等が挙げられる。カチオン開始剤の好ましい使用量は、本発明の硬化性多環式化合物のオキセタニル基1モル当たり、0.01～10モルとなるような量であり、さらに好ましくは、0.2～5モルである。

【0040】

また、エポキシ基を有する本発明の硬化性多環式化合物は、硬化剤の使用、カチオン重合、アニオン重合等により硬化させることが出来る。硬化剤としては、通常のエポキシ化合物の硬化に使用されるものでよく、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック樹脂等のフェノール誘導体、無水フタル酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物；m-フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等のアミン化合物；ポリアミド等が挙げられる。これら

の中で酸無水物が特に好ましい。硬化剤の好ましい使用量は、本発明の硬化性多環式化合物のエポキシ基 1 モル当たり、エポキシ基と反応する官能基が 0.6 ~ 1.5 モルとなるような量であり、さらに好ましくは、0.8 ~ 1.2 モルである。エポキシ基に対する該官能基の割合が、0.6 未満あるいは 1.4 を越えると、得られる硬化体の強度、耐水性が低下し易い。

【0041】

カチオン重合開始剤の種類および量は、前記オキセタニル基を有する本発明の硬化性多環式化合物の場合と同様である。アニオン重合開始剤としては、通常のエポキシ化合物の硬化に使用されるものでよく、例えばジブチルメチルアミン、ジウンデシルメチルアミン等の第 3 級アミン等が挙げられる。アニオン重合開始剤の好ましい使用量は、本発明の硬化性アダマンタン化合物のエポキシ基 1 当量当たり、エポキシ基と反応する官能基が 0.01 ~ 10 当量となるような量であり、さらに好ましくは、0.2 ~ 5 当量である。

【0042】

エポキシ基を有する本発明の硬化性多環式化合物には、上記成分以外の成分を含んでも良い。特にすばやく硬化体を得るという観点から、特に硬化促進剤を含有するのが好適である。硬化促進剤は特に硬化剤と組み合わせて用いることが有効であり、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7 等の 3 級アミン、またはこれらの有機酸塩、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール、またはこれらの有機酸塩、オクチル酸スズ等の有機酸金属塩、3 フッ化ホウ素アミン塩、4 級りん酸塩等が挙げられる。その好ましい使用量は、重合性多環式化合物 100 重量部当たり、0.1 ~ 5 重量部である。

【0043】

本発明の硬化性多環式化合物の硬化処理方法は特に制限されないが、本発明の硬化性多環式化合物及び、重合開始剤または硬化剤を含む硬化性組成物を、光カチオン重合開始剤を用いる場合には光照射によって、他のカチオン重合性開始剤、アニオン重合開始剤および硬化剤を用いる際には室温処理又は加熱処理により得ることが出来る。

【0044】

また、互いに同一または異なっているいてもよい 2 乃至 4 分子の本発明の硬化性多環式化合物が重合又は縮合した構造を有する化合物（該化合物は 2 乃至 4 量体と見ることもできるので、以下、オリゴマーともいう。）も本発明の硬化性多環式化合物と同様に優れた硬化体を与えるため、種プラスチック基板原料、コーティング材原料、接着剤原料、封止材原料等に好適に使用することができる。

【0045】

上記オリゴマーは、一般的な方法としてモノマーを出発原料としてアルコールと付加重合して製造される Fusion 法、Advanced 法、あるいは二段反応法といわれる方法、または次のような方法により容易に製造することができる。即ち、下記式 (4)

【0046】

【化 6】

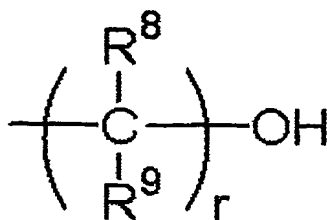


【0047】

(式中、 R^7 は式 (1) の R^1 と同義であり、 X は、下記式 (5)

【0048】

【化7】



(5)

【0049】

{式中、 R^8 、 R^9 はそれぞれ R^5 、 R^6 と同義であり、 r は0～4の整数である}であり、 m は2～4の整数、 n は0～2の整数を示す。)

で表される、少なくとも2つの水酸基を有する多環式炭化水素化合物と塩基性化合物、脱離基を有するオキセタン化合物あるいはエポキシ化合物と同時に反応させることにより得ることができる。このとき使用する塩基性化合物としては、ナトリウム等のアルカリ金属；水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。上記塩基性化合物の使用量は特に制限されないが、前記式(4)で示される多環式炭化水素化合物に含まれる水酸基1モルに対して1.0～5.0モル、特に1.5～3.0モルとなる量を使用するのが好ましい。脱離基を有するオキセタン化合物または脱離基を有するエポキシ化合物としては例えば、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンのp-トルエンスルホン酸エステル等が挙げられる。該化合物の合成法については、スペイン特許第2073995号公報に開示されている。具体的には、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンに $\text{R SO}_2 \text{Cl}$ (式中、 R はp-トリル基等を示す)で表されるスルホニルクロリド化合物を適当な塩基性化合物、例えばピリジン等の存在下、有機溶媒中0℃～室温(25℃)で反応させることにより容易に合成することができる。

【0050】

また、前記反応で使用する脱離基を有するエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン等が挙げられる。

【0051】

上記反応に用いる溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0052】

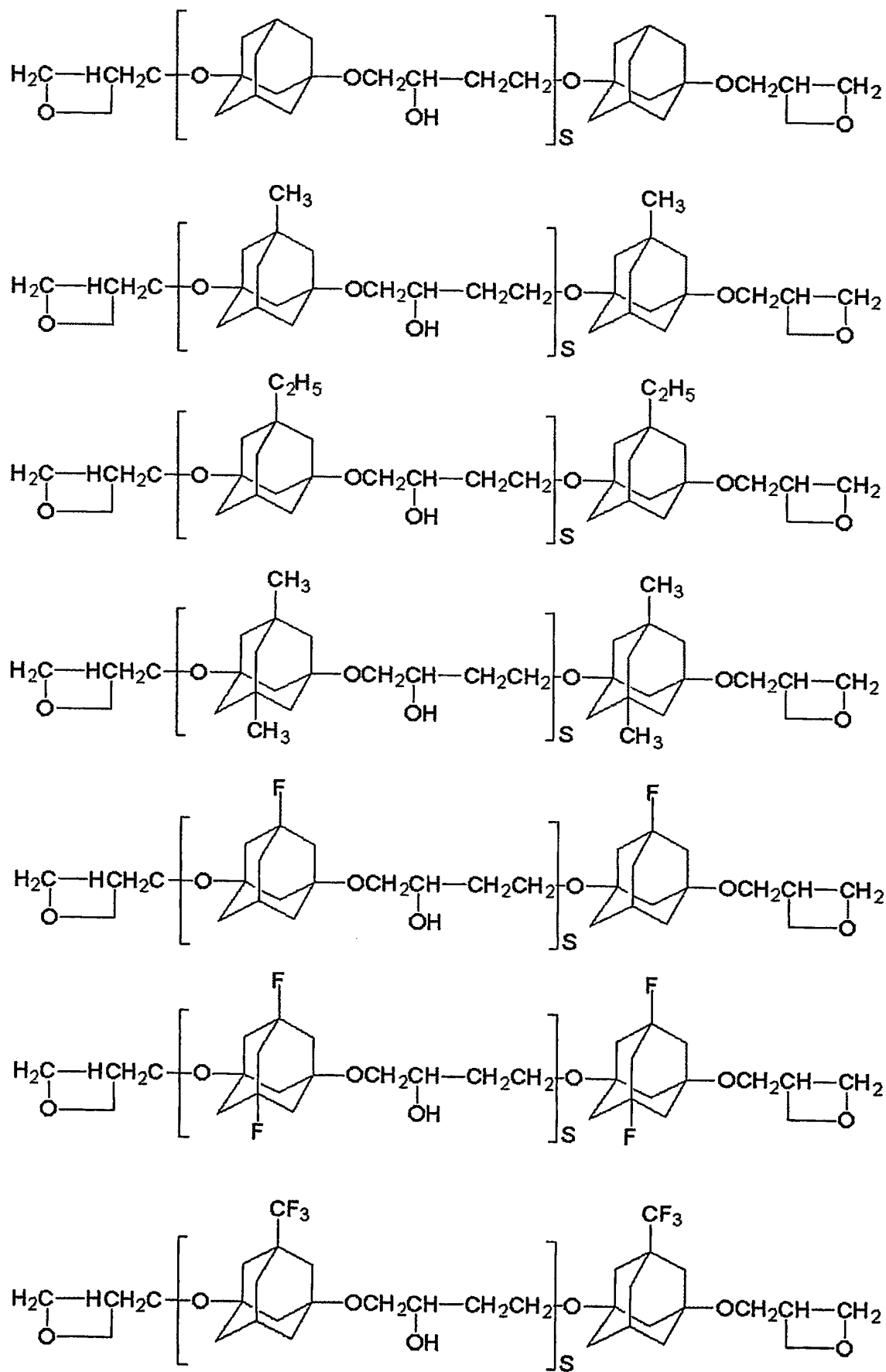
上記反応における仕込み方法は、上記塩基性化合物および脱離基を有するオキセタン化合物または脱離基を有するエポキシ化合物、溶媒を同時に添加することにより行われる。上記反応の反応温度は特に制限されないが、0～130℃が好ましい。また、必要に応じてオートクレープ等の加圧装置を用いて反応を行ってもよい。また、反応時間は反応温度にもよるが、通常は1～48時間程度である。なお、反応速度向上のため、よう化カリウム等の添加剤を使用してもよい。

【0053】

前記反応後、反応液を塩酸等の酸で中和後、精製処理を行うことにより、オリゴマーを得ることが出来る。上記オリゴマーとして好適なものを例示すれば次のようなものを挙げることができる。

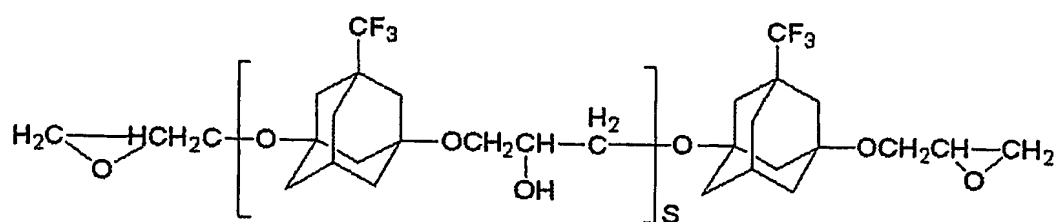
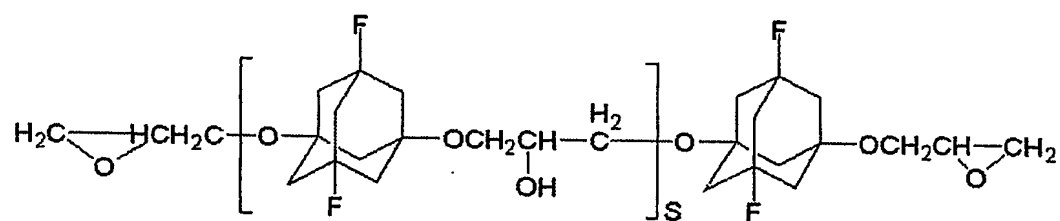
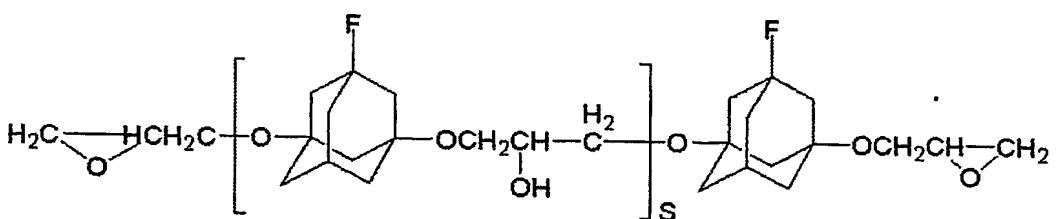
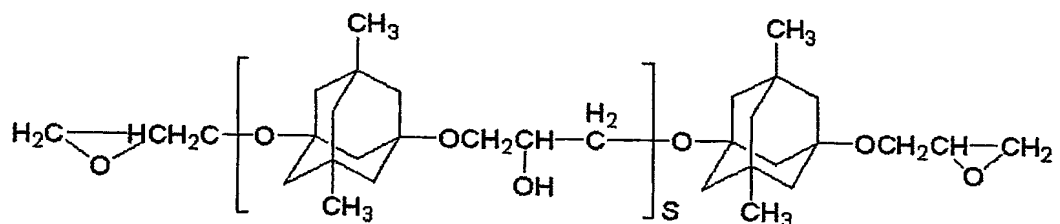
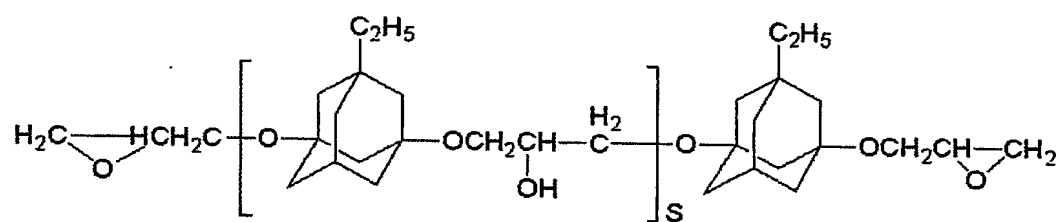
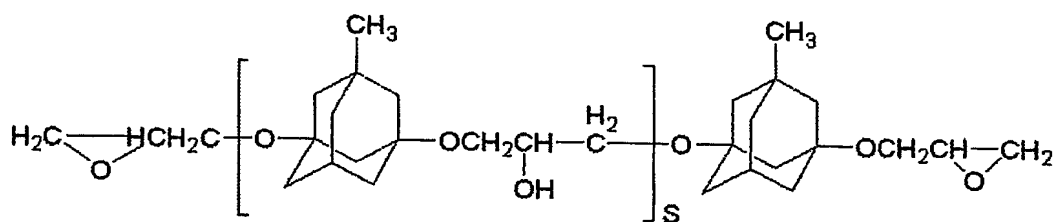
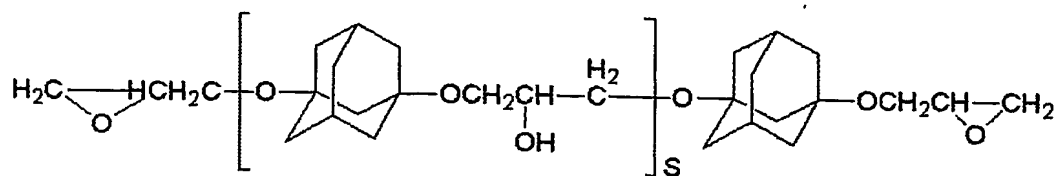
【0054】

【化 8】



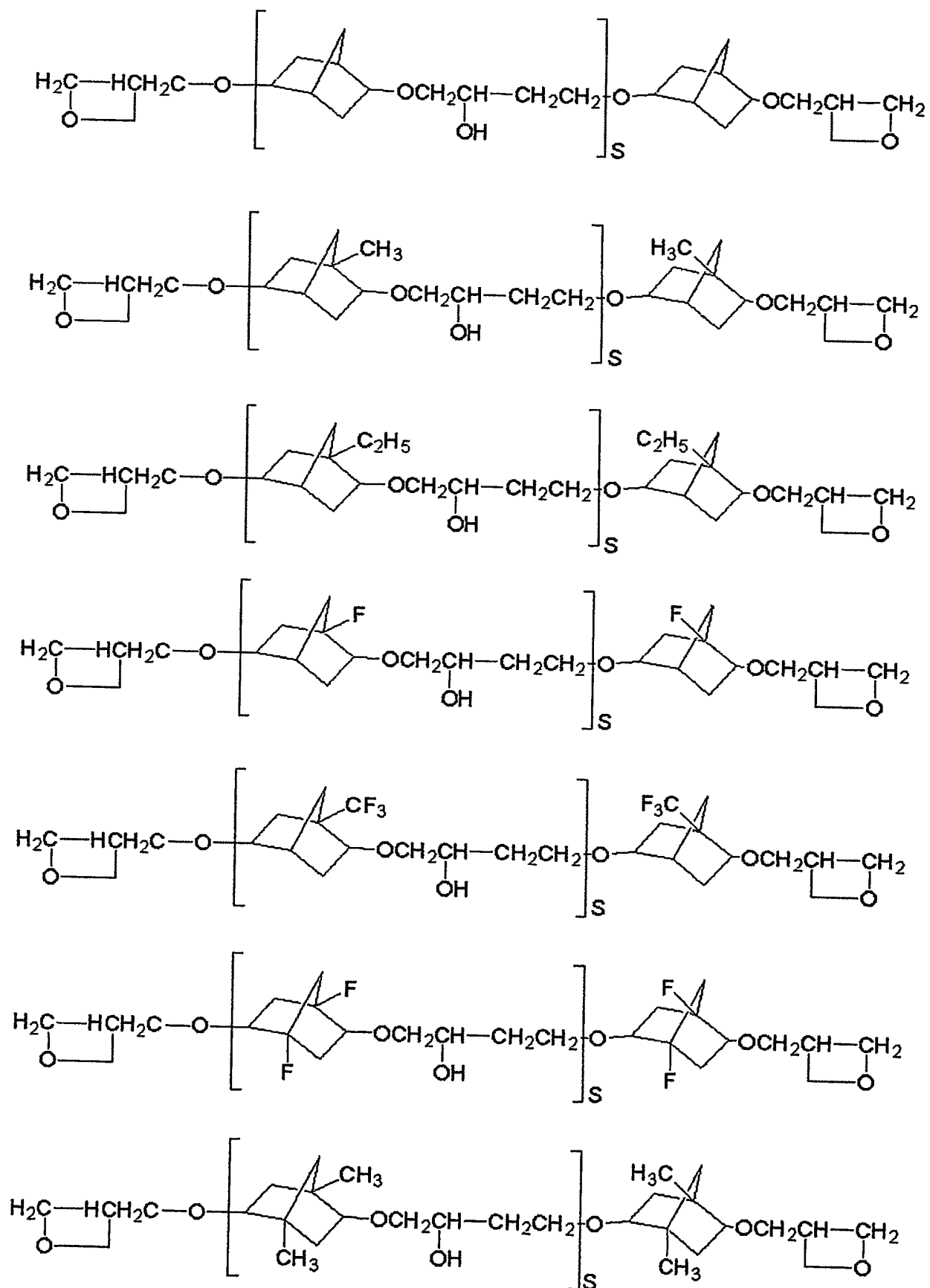
【0055】

【化9】



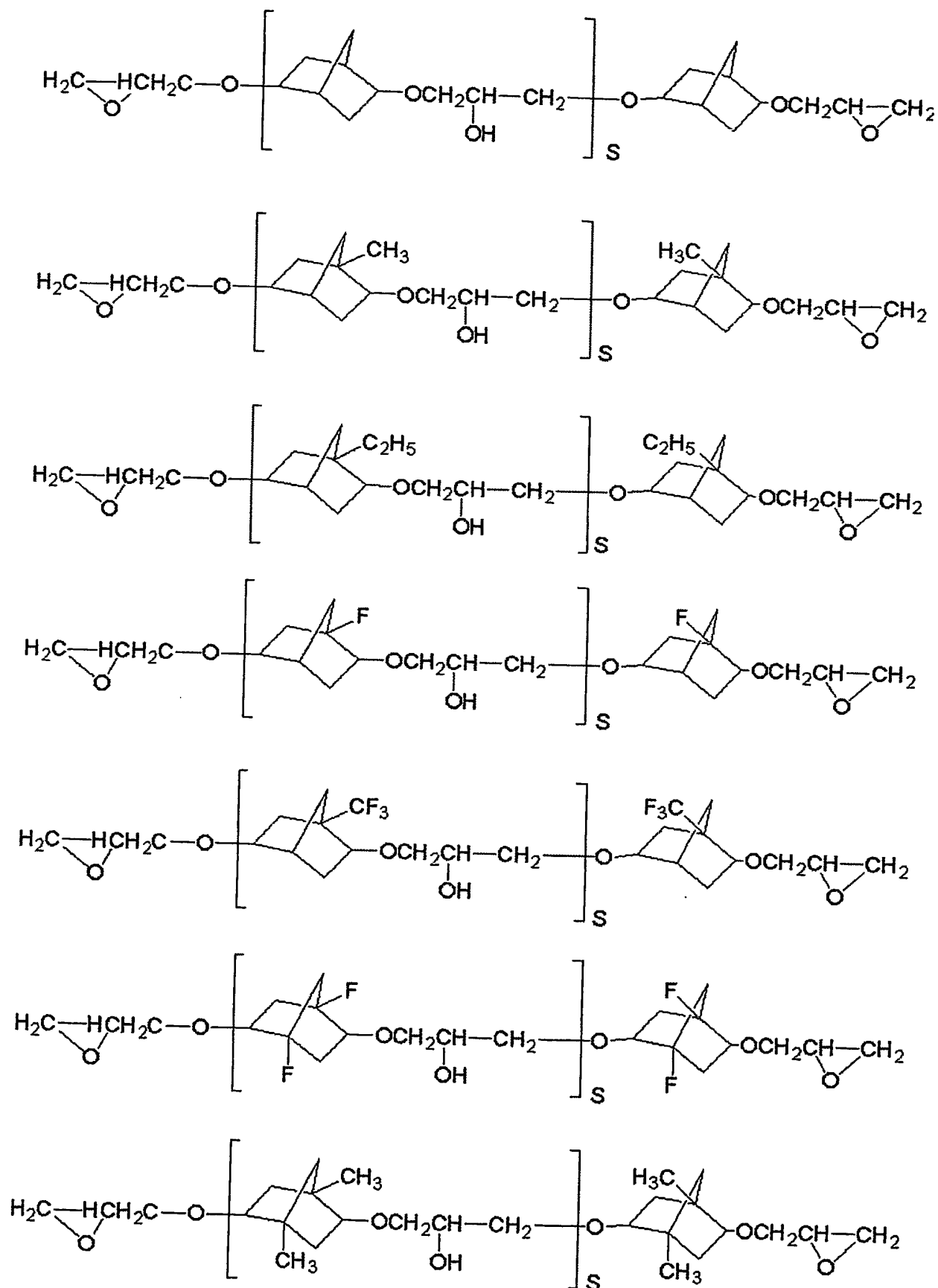
【0056】

【化 10】



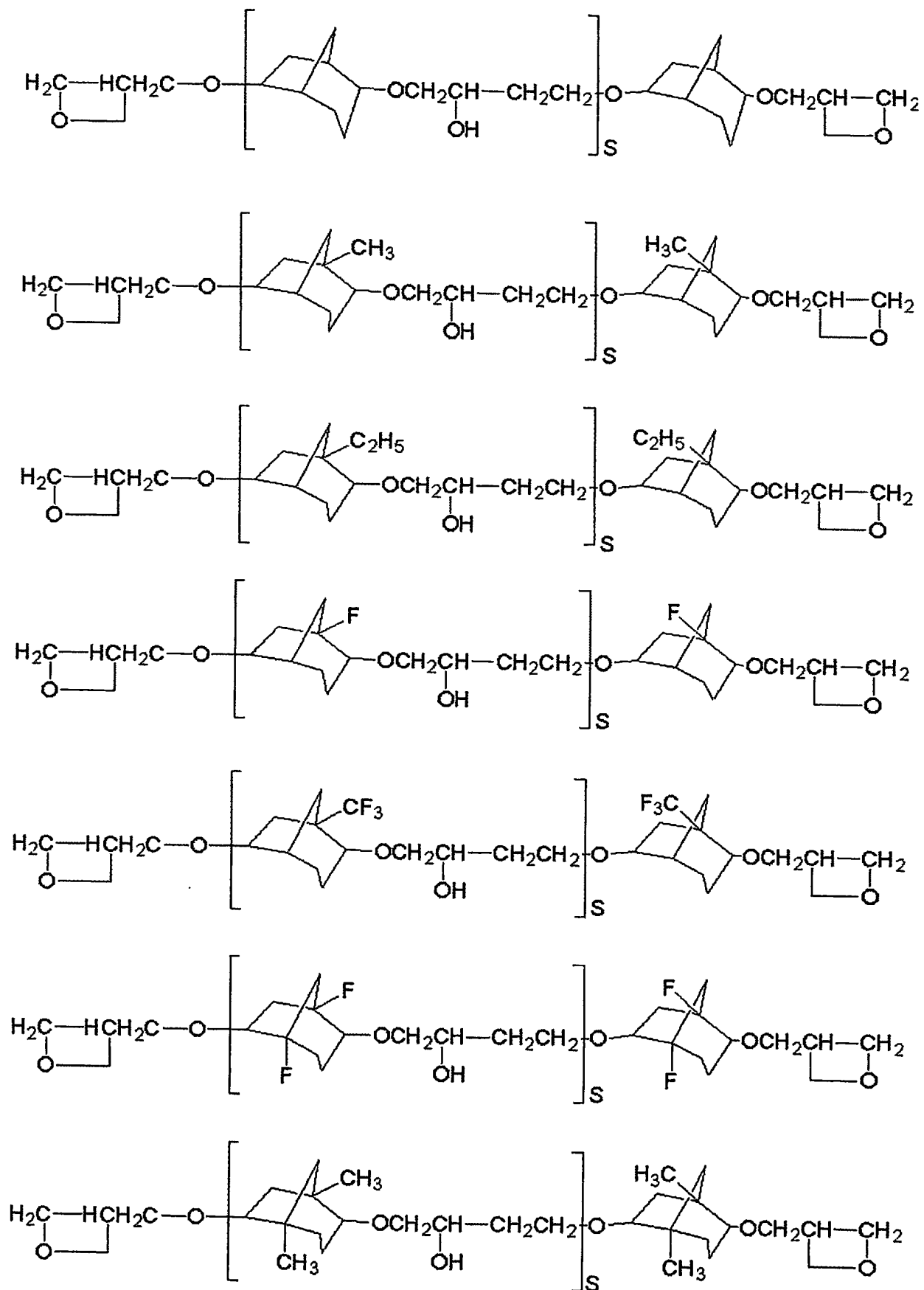
【0057】

【化 11】



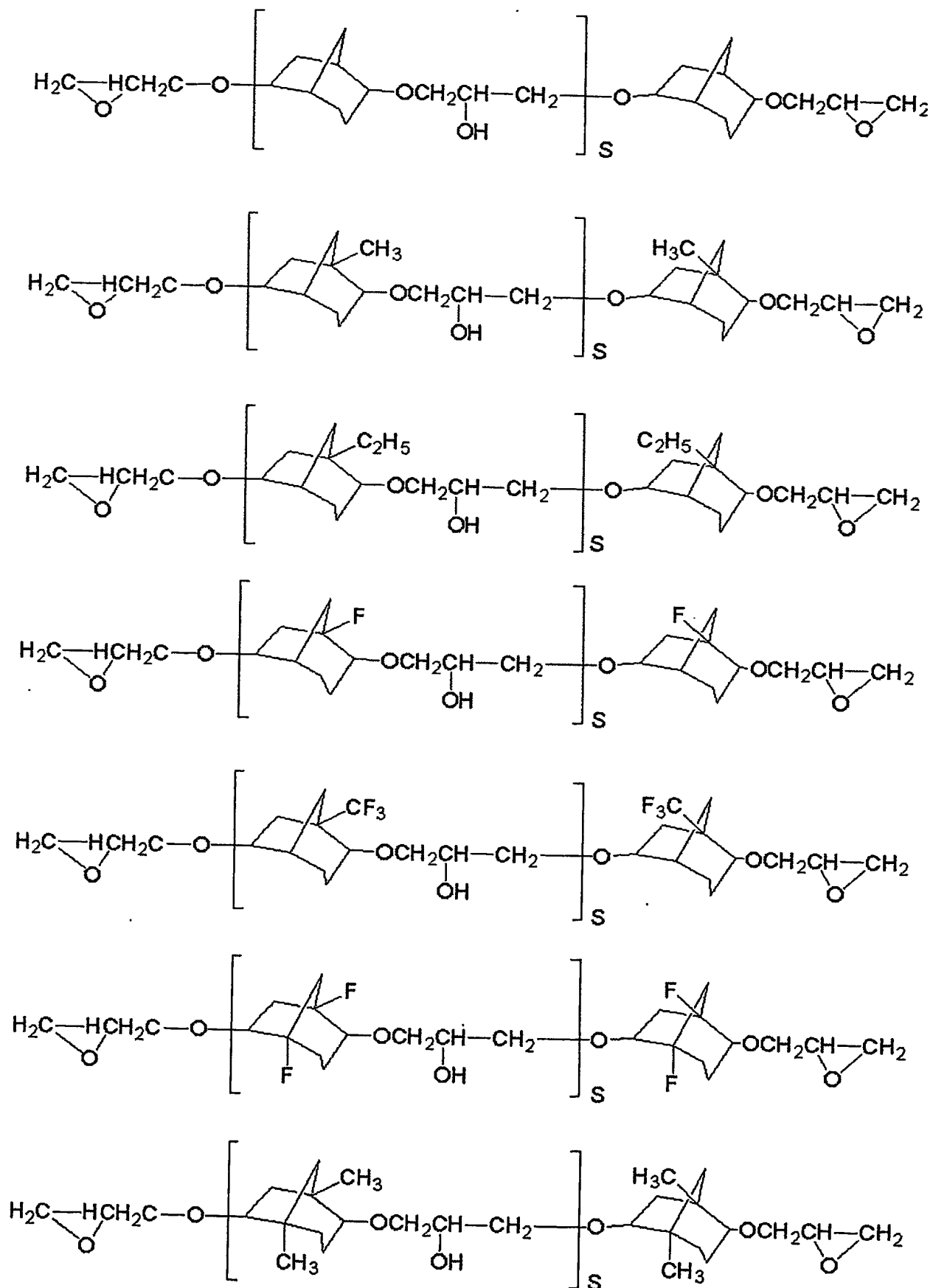
【0058】

【化 12】



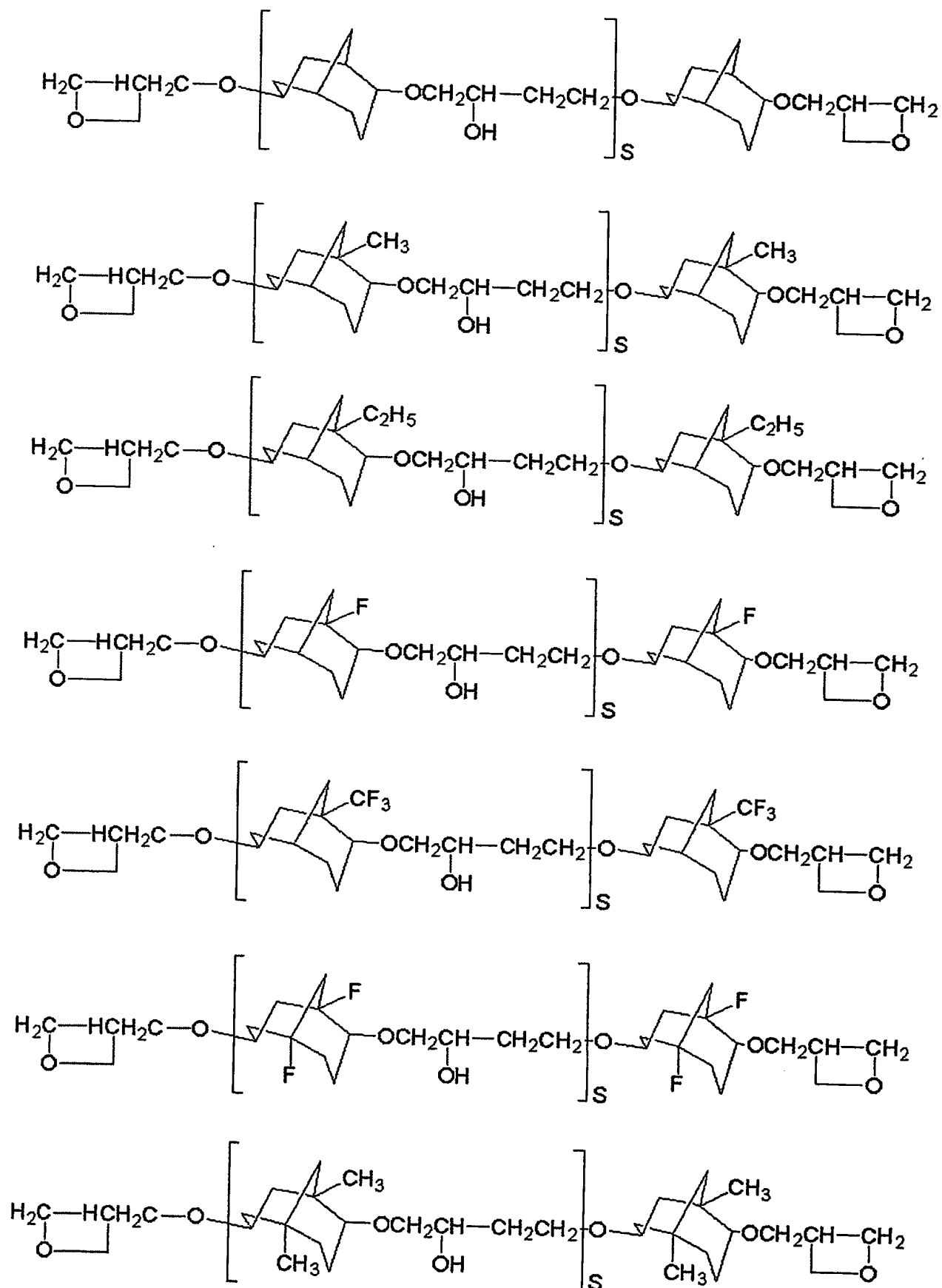
【0059】

【化 13】



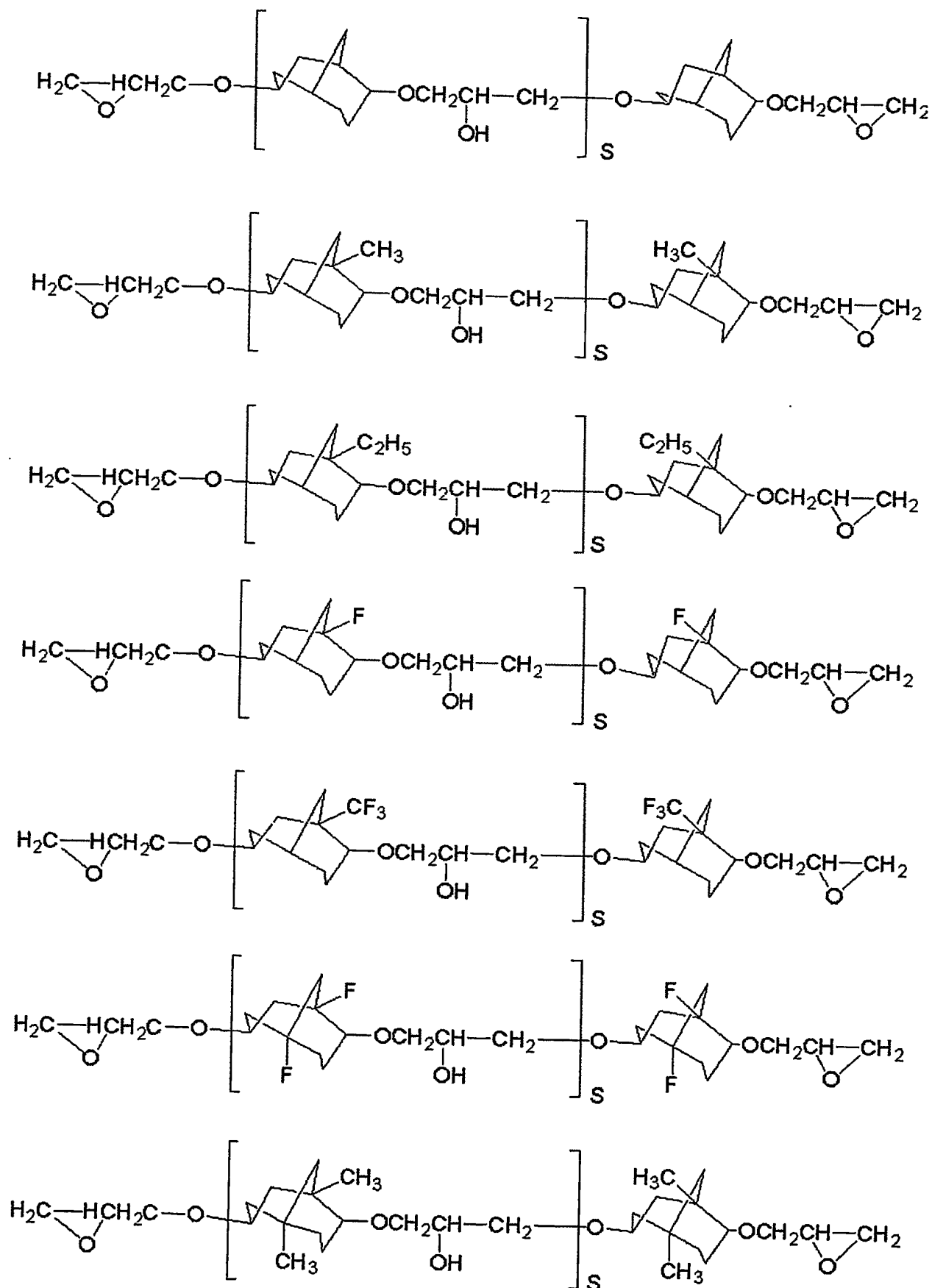
【0060】

【化 1 4】



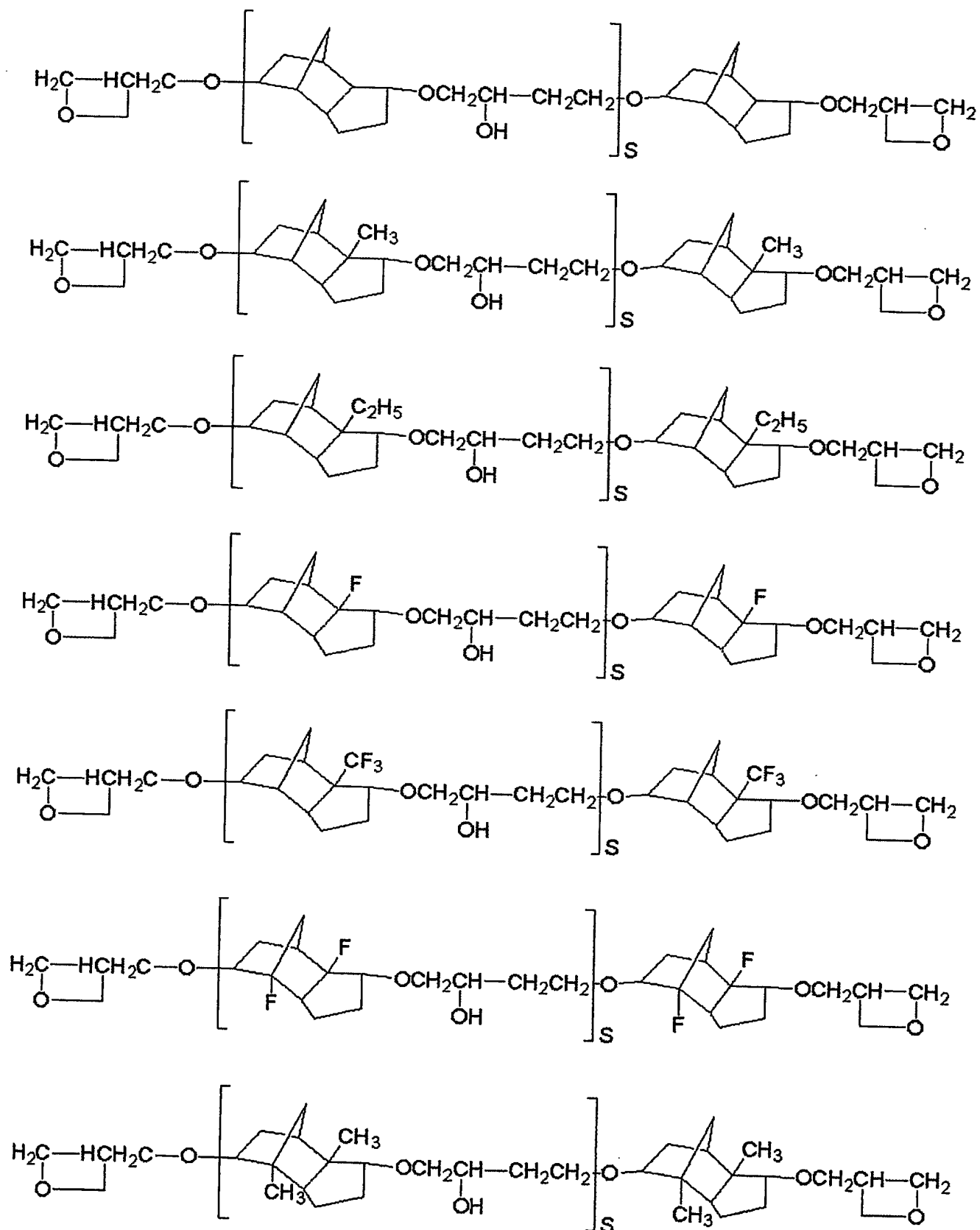
【 0 0 6 1 】

【化15】



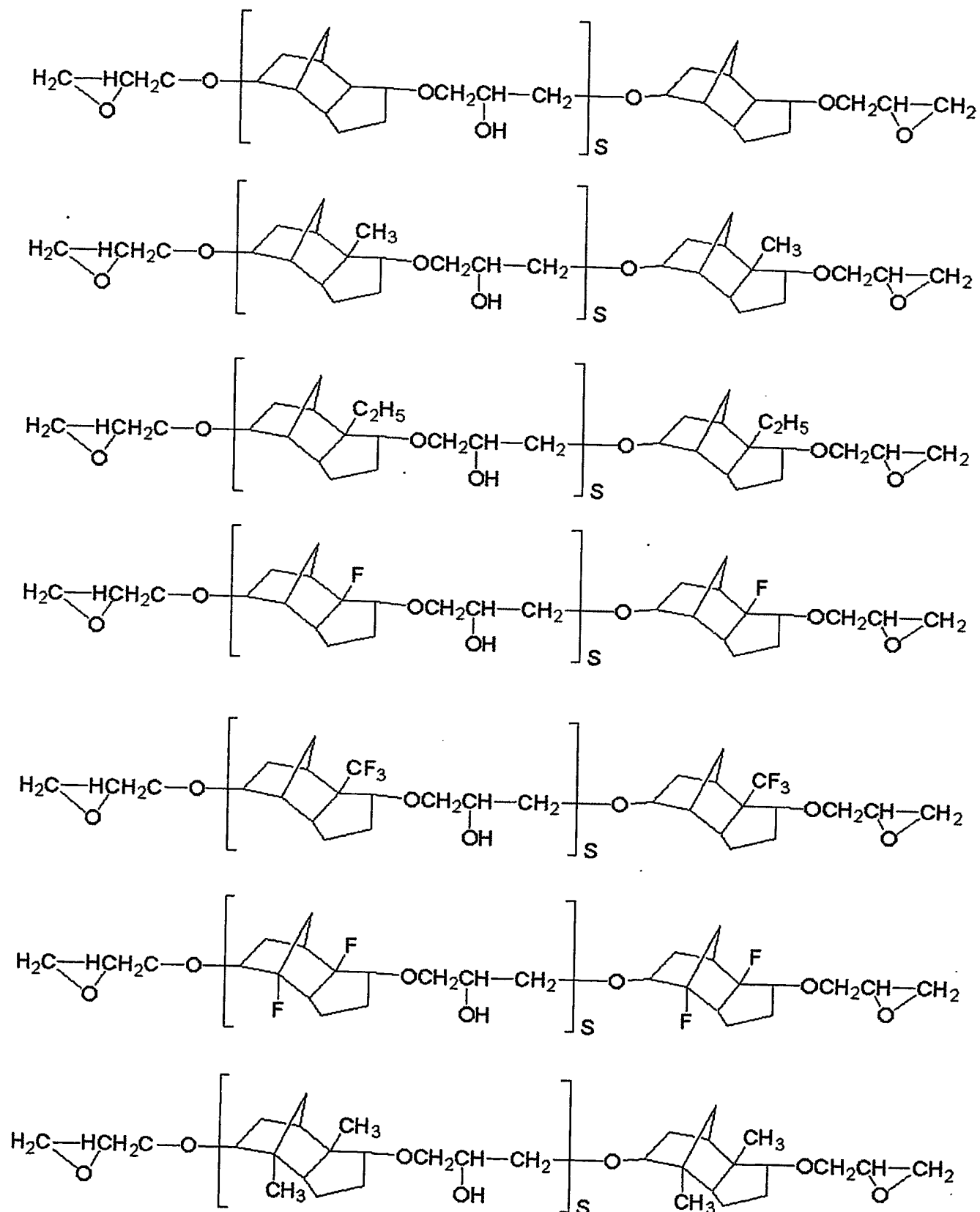
【0062】

【化 16】



【0063】

【化 17】



【0064】

(式中、s は 1～3 の整数である。)

以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0065】

実施例1

[1, 3-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] アダマンタンの合成]
窒素下、1, 3-アダマンタンジオール16.8g (0.1mol)、水素化ナトリウム5.3g (0.22mol) の脱水テトラヒドロフラン300ml液を、還流温度で2時間攪拌した。これに3-メチル-3-プトルエンスルホンオキシタン56.4g (0.22mol) を滴下し、よう化カリウム36.5g (0.22mol) を加えて、還流温度で12時間攪拌した。クロロホルム200mlを加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体および油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体および油状物2.39g (収率は7.1%)を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である1, 3-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0066】

MASS (EI) : 分子量336 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (TMS標準) : δ 1.1-2.0 (m, 20H)、2.6-4.1 (m, 12H) .

元素分析: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ として

計算値: C; 71.39 H; 9.59

実測値: C; 71.76 H; 9.63

この化合物についてISO4583記載による可けん化塩素定量法およびISO4573記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が210ppm、無機塩素含量が10ppm、合計塩素含量が220ppmであった。

実施例2 2, 5-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] ノルボルナンの合成:

窒素下、2, 5-ノルボルナンジオール12.8g (0.1mol)、水素化ナトリウム5.3g (0.22mol) の脱水テトラヒドロフラン300ml液を、還流温度で2時間攪拌した。これに3-メチル-3-プトルエンスルホンオキシタン56.4g (0.22mol) を滴下し、よう化カリウム36.5g (0.22mol) を加えて、還流温度で12時間攪拌した。クロロホルム200mlを加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体および油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体および油状物1.39g (収率は4.7%)を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である2, 5-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] ノルボルナンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0067】

MASS (EI) : 分子量296 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (TMS標準) : δ 1.1-2.0 (m, 16H)、2.6-4.1 (m, 12H) .

元素分析: $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4$ として

計算値: C; 68.89 H; 9.52

実測値: C; 68.81 H; 9.62

この化合物についてISO4583記載による可けん化塩素定量法およびISO4573記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が230ppm、無機塩素含量が19ppm、合計塩素含量が249ppmであった。

【0068】

実施例3

[5, 7-ジメチル-1, 3-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ]

アダマンタンの合成]

実施例 1 において、1, 3-アダマンタンジオール 16.8 g (0.10 mol) の代わりに 5, 7-ジメチル-1, 3-アダマンタンジオール 19.6 g (0.10 mol) を用いた以外は同様の換作を行い、白色固体および油状物 2.70 g (収率は 7.4%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 5, 7-ジメチル-1, 3-ビス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0069】

MASS (EI) : 分子量 364 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 24H)、2.6-4.1 (m, 12H) .

元素分析: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4$ として

計算値: C; 72.49 H; 9.95

実測値: C; 72.87 H; 9.88

この化合物について ISO 4583 記載による可けん化塩素定量法および ISO 4573 記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が 410 ppm、無機塩素含量が 28 ppm、合計塩素含量が 438 ppm であった。

【0070】

実施例 4

[1, 3, 5-トリス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] アダマンタンの合成]

実施例 1 において、1, 3-アダマンタンジオール 16.8 g (0.10 mol) の代わりに 1, 3, 5-アダマンタントリオール 18.4 g (0.10 mol) を用い、水素化ナトリウムの量を 7.9 g (0.33 mol)、3-メチル-3-ポールエンシルホニルオキシタンの量を 84.6 g (0.33 mol) とした以外は実施例 1 と同様な操作を行い、白色固体および油状物 1.92 g (収率は 4.4%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 1, 3, 5-トリス [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0071】

MASS (EI) : 分子量 436 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 32H)、2.6-4.1 (m, 18H) .

元素分析: $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_6$ として

計算値: C; 68.78 H; 9.23

実測値: C; 68.56 H; 9.54

この化合物について ISO 4583 記載による可けん化塩素定量法および ISO 4573 記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が 360 ppm、無機塩素含量が 40 ppm、合計塩素含量が 400 ppm であった。

【0072】

実施例 5

[1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンの合成]

窒素下、1, 3-アダマンタンジオール 16.8 g (0.10 mol)、水素化ナトリウム 5.3 g (0.22 mol) の脱水テトラヒドロフラン 300 ml 液を、還流温度で 2 時間撹拌した。これにエピクロルヒドリン 20.4 g (0.22 mol) を滴下し、さらに還流温度で 12 時間撹拌した。クロロホルム 200 ml を加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体および油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体および油状物 1.79 g (収率は 6.4%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0073】

MASS (EI) : 分子量 280 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 14H)、2.7-4.1 (m, 10H).

元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ として

計算値: C; 68.54 H; 8.63

実測値: C; 68.22 H; 8.85

この化合物について ISO4583 記載による可けん化塩素定量法および ISO4573 記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が 600 ppm、無機塩素含量が 10 ppm、合計塩素含量が 610 ppm であった。

【0074】

実施例 6

[1, 3-ビス (グリシジルオキシ) ノルボルナンの合成]

窒素下、2, 5-ノルボルナンジオール 12.8 g (0.10 mol)、水素化ナトリウム 5.3 g (0.22 mol) の脱水テトラヒドロフラン 300 ml 液を、還流温度で 2 時間撹拌した。これにエピクロルヒドリン 20.4 g (0.22 mol) を滴下し、さらに還流温度で 12 時間撹拌した。クロロホルム 200 ml を加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体および油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体および油状物 1.20 g (収率は 5.0%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 2, 5-ビス (グリシジルオキシ) ノルボルナンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0075】

MASS (EI) : 分子量 240 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 10H)、2.7-4.1 (m, 10H).

元素分析: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ として

計算値: C; 64.98 H; 8.39

実測値: C; 64.92 H; 8.40

この化合物について ISO4583 記載による可けん化塩素定量法および ISO4573 記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が 530 ppm、無機塩素含量が 27 ppm、合計塩素含量が 557 ppm であった。

【0076】

実施例 7

[5, 7-ジメチル-1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンの合成]

実施例 5 において、1, 3-アダマンタンジオール 16.8 g (0.10 mol) の代わりに 5, 7-ジメチル-1, 3-アダマンタンジオール 19.6 g (0.10 mol) を用いた以外は同様の換作を行い、白色固体および油状物 2.13 g (収率は 6.9%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 5, 7-ジメチル-1, 3-ビス (グリシジルオキシ) アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0077】

MASS (EI) : 分子量 308 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 18H)、2.7-4.1 (m, 10H).

元素分析: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ として

計算値: C; 70.10 H; 9.15

実測値: C; 70.35 H; 9.03

この化合物について ISO4583 記載による可けん化塩素定量法および ISO4573 記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が 710 ppm、無機塩素含量が 12 ppm、合計塩素含量が 722 ppm であった。

【0078】

実施例 8

[1, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) アダマンタンの合成]

実施例 5 において、1, 3-アダマンタンジオール 16.8 g (0.10 mol) の代わりに、1, 3, 5-アダマンタントリオール 18.4 g (0.10 mol) 18.4 g を用い、水素化ナトリウムの量を 7.9 g (0.33 mol)、エピクロルヒドリンの量を 30.5 g (0.33 mol) とした以外は実施例 1 と同様な操作を行い、白色固体および油状物 1.5 g (収率は 4.2%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 1, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0079】

MASS (EI) : 分子量 352 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 13H)、2.7-4.1 (m, 15H) .

元素分析: $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6$ として

計算値: C; 64.75 H; 8.01

実測値: C; 65.11 H; 8.23

この化合物について ISO 4583 記載による可けん化塩素定量法および ISO 4573 記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が 550 ppm、無機塩素含量が 23 ppm、合計塩素含量が 573 ppm であった。

【0080】

実施例 9

[2, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) ノルボルナンの合成]

実施例 6 において、2, 5-ノルボルナンジオール 12.8 g (0.10 mol) の代わりに、2, 3, 5-ノルボルナントリオール 14.4 g (0.10 mol) 18.4 g を用い、水素化ナトリウムの量を 7.9 g (0.33 mol)、エピクロルヒドリンの量を 30.5 g (0.33 mol) とした以外は実施例 1 と同様な操作を行い、白色固体および油状物 1.6 g (収率は 5.0%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 2, 3, 5-トリス (グリシジルオキシ) ノルボルナンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0081】

MASS (EI) : 分子量 312 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 9H)、2.7-4.1 (m, 15H) .

元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ として

計算値: C; 61.52 H; 7.74

実測値: C; 61.50 H; 7.69

この化合物について ISO 4583 記載による可けん化塩素定量法および ISO 4573 記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が 670 ppm、無機塩素含量が 34 ppm、合計塩素含量が 704 ppm であった。

【0082】

実施例 10

[1, 3-ビス (グリシジルオキシメチル) アダマンタンの合成]

窒素下、1, 3-ビス (ヒドキシメチル) アダマンタン 19.6 g (0.10 mol)、水素化ナトリウム 5.3 g (0.22 mol) の脱水テトラヒドロフラン 300 ml 液を、還流温度で 2 時間撹拌した。これにエピクロルヒドリン 20.4 g (0.22 mol) を滴下し、さらに還流温度で 12 時間撹拌した。クロロホルム 200 ml を加え、水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体および油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体および油状物 1.9 g (収率は 6.7%) を得た。この化合物について、MASS, $^1\text{H-NMR}$ および元素分析を測定した結果、目的物である 1, 3-ビス (グリシジルオキシメチル) アダマンタンであることが確認された。測定結果を以下に示す。

【0083】

MASS (EI) : 分子量 308 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.1-2.0 (m, 14H)、2.5-4.1 (m, 14H)

元素分析: $C_{18}H_{28}O_4$ として

計算値: C; 70.10 H; 9.15

実測値: C; 70.36 H; 9.32

この化合物についてISO4583記載による可けん化塩素定量法およびISO4573記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が800 ppm、無機塩素含量が20 ppm、合計塩素含量が820 ppmであった。

【0084】

実施例11

〔1, 3-ビス〔(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ〕 アダマンタンのオリゴマーの合成〕

窒素下、1, 3-アダマンタンジオール16.8 g (0.1 mol)、水素化ナトリウム5.3 g (0.22 mol) の脱水テトラヒドロフラン300 ml 液および3-メチル-3-ポールエンシルホニルオキシタン56.4 g (0.22 mol) を加え、還流温度で2時間攪拌した。さらによ化カリウム36.5 g (0.22 mol) を加えて、還流温度で12時間攪拌した。クロロホルム200 ml を加え、水洗した後、硫酸マグネシウムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体および油状物を得た。これをシリカゲルカラ物について、ゲル浸透クロマトグラフィー (以下、GPCと称す) 分析を行ったところ分子量660~680付近 ($M_w/M_n=1.11$) を示し、1, 3-ビス〔(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ〕 アダマンタンの2量体であることが確認された。

【0085】

この化合物についてISO4583記載による可けん化塩素定量法およびISO4573記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が220 ppm、無機塩素含量が20 ppm、合計塩素含量が240 ppmであった。

【0086】

実施例12

〔2, 5-ビス〔(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ〕 ノルボルナンのオリゴマーの合成〕

窒素下、2, 5-ノルボルナンジオール12.8 g (0.1 mol)、水素化ナトリウム5.3 g (0.22 mol) の脱水テトラヒドロフラン300 ml 液および3-メチル-3-ポールエンシルホニルオキシタン56.4 g (0.22 mol) を加え、還流温度で2時間攪拌した。さらによ化カリウム36.5 g (0.22 mol) を加えて、還流温度で12時間攪拌した。クロロホルム200 ml を加え、水洗した後、硫酸マグネシウムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体および油状物を得た。これをシリカゲルカラ物について、GPC分析を行ったところ分子量580~600付近 ($M_w/M_n=1.1$) を示し、2, 5-ビス〔(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ〕 ノルボルナンの2量体であることが確認された。

【0087】

この化合物についてISO4583記載による可けん化塩素定量法およびISO4573記載による方法により無機塩素含量の定量を行った。その結果、有機塩素含量が300 ppm、無機塩素含量が25 ppm、合計塩素含量が325 ppmであった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 優れた光学物性および耐熱性を有する硬化体を与え、硬化時の収縮が小さく、各種プラスチック基板原料、コーティング材原料、接着剤原料、封止材原料等として有用な新規な硬化性多環式化合物を提供する。

【解決手段】 アダマンタン骨格やノルボルナン等の多環式炭化水素骨格を有し、硬化性基としてのオキセタン基もしくはエポキシ基が2～4個導入された、たとえば1, 3-ビス〔(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ〕アダマンタンや1, 3-ビス(グリシジルオキシ)ノルボルナンなどの硬化性多環式化合物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-358270
受付番号	50301729889
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年10月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月17日

特願 2003-358270

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003182]

1. 変更年月日

2003年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町1番1号

氏 名

株式会社トクヤマ